

9. 63-95440, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING IMPROVED LIGHTFASTNESS OF DYE IMAGE; SHUICHI SUGITA, et al., Q03C 7*26; //C07D 251*04; C07D 283*00; C07D 295*08; C07D 295*10; C07D 295*12; C07D 295*14; C07D 311*04; C07D 327*06; C07D 335*06

63-95440

L3: 9 of 14

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled material having excellent anti-discoloring effect and less tendency for changing hue and generating Y-stain and reducing color developing property of a coupler by incorporating a specific compd. to at least one layer of photographic constituting layers.

63-95440

L3: 9 of 14

CONSTITUTION: The titled material is composed of the photographic constituting layers contg. at least one layer of silver halide emulsion layer mounted on a substrate body. In said material, at least one layer of the photographic constituting layers contains the compd. shown by formula I wherein R._{sub.1} is alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl, a heterocyclic ring group, acyl, a hydrocarbon group having cross-linking bond, alkylsulfonyl or arylsulfonyl group, R._{sub.2} is a group capable of substituting to a benzene ring, (m) is an integer of 0.approx.4, A is a nonmetal atomic group necessary for forming 5.approx.8 membered ring together with nitrogen atom. Thus, the hue of the titled material is prevented to be a long wavelength, and the generation of the Y-stain and the lowering of the color developing property of the coupler are prevented.

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-95440

⑤Int.Cl.
G 03 C 7/26識別記号 厅内整理番号
A-6906-2H※

⑥公開 昭和63年(1988)4月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑦発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

⑧特願 昭61-240774

⑨出願 昭61(1986)10月9日

⑩発明者 杉田 修一 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑪発明者 吉本 真亞 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑫発明者 島田 尚子 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑬発明者 仲川 敏 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑭出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 ⑮代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

最終頁に続く

明細書

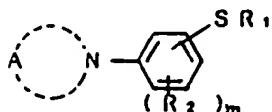
1. 発明の名称

色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記写真構成層の少なくとも一層に下記一般式【I】で表わされる化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式【I】



(式中、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R₂はベンゼン環に置換可能な基を表わす。mは0~4の整数を表わす。mが2以上のとき、R₂は同一であっても異

なってもよい、R₂同士で環を形成してもよい。R₂は-SR₁と環を形成してもよい。

Aは電子原子とともに5ないし8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。】

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は写真処理して得られる色素画像の光による褪色および未発色部の光による変色が防止されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【発明の背景】

ハロゲン化銀写真感光材料において、カプラーから得られる色素画像は長時間光にさらされたり、高溫高湿下に保存されても変褪色しないことが望まれている。

しかしながら、これらの色素画像の主として紫外線或いは可視光線に対する堅牢性はいまだ満足すべき状態ではなく、これらの活性光線の照射を受けるとたやすく変褪色することが知られている。このような欠点を除去するために従来より褪色性の少ない種々のカプラーを選択して用いたり紫外

図から色素両面を保護するために紫外線吸収剤を用いる方法、光による褪色を防止する褪色防止剤を用いる方法あるいはカプラー中に耐光性を付与する基を導入する方法等が提案されている。

しかしながら、たとえば紫外線吸収剤を用いて色素両面に固定すべき耐光性を与えるためには、比較的多量の紫外線吸収剤を必要とし、この場合、紫外線吸収剤自身の着色のために色素両面が著しく汚染されてしまうことが多々あった。又、紫外線吸収剤を用いても可視光線による色素両面の褪色防止にはなんら効果を示さず、紫外線吸収剤による耐光性の向上にも限界がある。さらにフェノール性水酸基あるいは加水分解してフェノール性水酸基を生成する基を行する色素両面褪色防止剤を用いる方法が知られており、特公昭48-31256号、同48-31625号、同51-30462号、特開昭49-134326号および同49-134327号公報にはフェノールおよびビスフェノール類、米国特許第3,069,262号明細書にはピロガロール、ガーリック類およびそのエステル類、米国特許第2,360,290号および同第

4,015,990号明細書にはアートコフェロール類およびそのアシル誘導体、特公昭52-27534号、特開昭52-14751号公報および米国特許第2,735,765号明細書にはハイドロキノン誘導体、米国特許第3,432,300号、同第3,574,627号明細書には6-ヒドロキシクロマン類、米国特許第3,573,050号明細書には5-ヒドロキシクマリン誘導体および特公昭49-20977公報には6,6'-オヒドロキシ-2,2'-ビススピロクロマン類等を用いることが提案されている。また、特開昭55-6321号公報にはある種のローアミノフェノール誘導体が知られている。これらの化合物は確かに色素の褪色や変色の防止剤としての効果はあるが、その効果が小さかったり褪色防止効果はあっても色相を長波化したり、Y-ステインを発生させたり、またこれらの化合物が存在することによりカプラーの発色性が低下するなどの欠点を有していた。

[発明の目的]

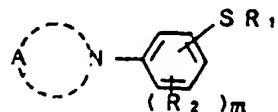
本発明の目的は、優れた褪色防止効果を有し、色相の変化や、Y-ステインを発生させたり、カ

プラーの発色性を低下させることのない褪色防止剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

[発明の構成]

本発明者は種々検討の結果、支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記写真構成層の少なくとも一層に下記一般式[I]で表わされる化合物を含有するハロゲン化銀写真感光材料により上記目的を達成し得ることを見出した。

一般式[I]



式中、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R₂はベンゼン環に置換可能な基を表わす。mは0~4の整数を表わす。

す。 m が2以上のとき、R₂は同一であっても異なってもよく、R₂同志で環を形成してもよい。R₂は-SR₁と環を形成してもよい。

Aは窒素原子とともに5ないし8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。

[発明の具体的構成]

一般式[I]で表わされる化合物について説明する。

一般式[I]において、R₁で表わされるアルキル基は炭素数1~24の直鎖または分岐鎖のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソアブリル基、1-アチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、1-オクチル基、ベンズル基等）が好ましい。

R₁で表わされるシクロアルキル基は炭素数5~24のシクロアルキル基（例えばシクロベンチル基、シクロヘキシル基等）が好ましい。

R₁で表わされるアルケニル基は炭素数3~24のアルケニル基（例えばアリル基、2,4-ペンテエニル基等）が好ましい。

R₁で表わされるアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R₁で表わされる複素環基としては例えばピリクル基、イミダソリル基、チアソリル基等が挙げられる。

R₁で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

R₁で表わされる有機炭化水素基としては例えばビシクロ[2.2.1]ヘプチル基等が挙げられる。

R₁で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基としては例えばフェニルスルホニル基等が挙げられる。

R₁で表わされるこれらの各基はさらに置換基を有するものも含み、例えばアルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、

(置換アミノ基を含む)、スルホニル基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基等が挙げられるが、これらのうちR₂として好ましいものはハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。R₂で表わされる基はさらに置換基を有していいもよい。

ηは0~4の整数を表わすが、好ましくは0~2である。ηが2以上のとき、R₂は同一であっても異なってもよく、R₂同士で環を形成してもよい。またR₂は-SR₁と結合して環を形成してもよい。

Aにより形成される5ないし8員環としては、例えばピロリクン、ピペリクン、ピペラクン、モルホリン、ピリクン等が挙げられる。これらの環は置換基を有するものも含み、置換基の例としては、前記したR₁で表わされる基の置換基の例と同様なものを持てることができる。

-SR₁はA-N-に対して任意の位置にあることができるが、好ましくはパラ位である。

以下に一般式[I]で表わされる化合物(以下

スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アミノ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられ、アルキル基以外のR₁で表わされる基の置換基としては、上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。

R₁として好ましいものはアルキル基である。

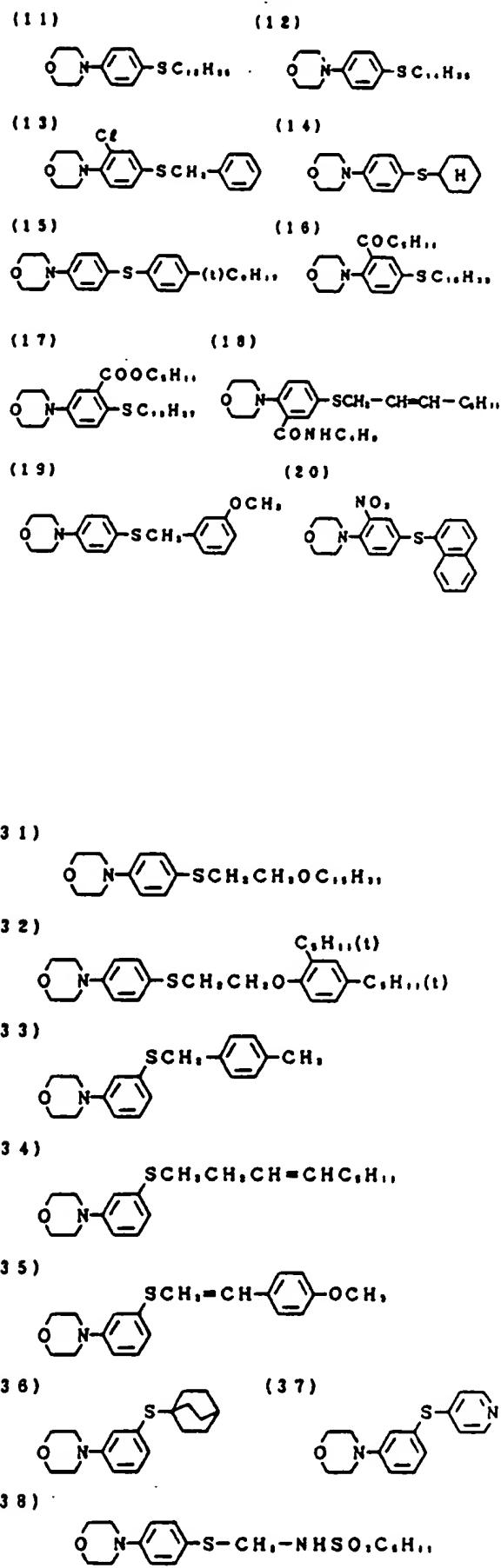
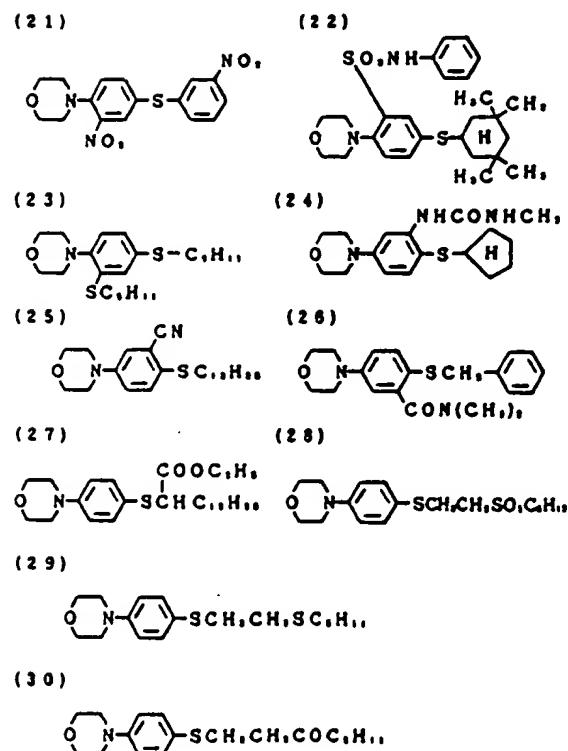
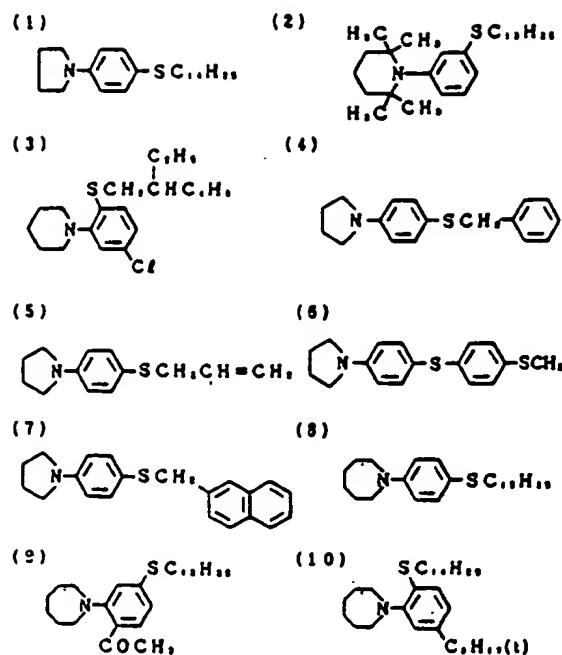
R₂で表わされるベンゼン環に置換可能な基は代表的なものとして、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基(例えばアルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基等)、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基(例えばアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等)、ウレイド基(例えばアルキルウレイド基、アリールウレイド基等)、スルファモイル基(例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等)、アミノ基

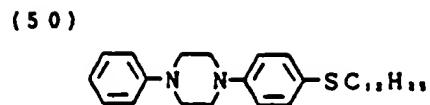
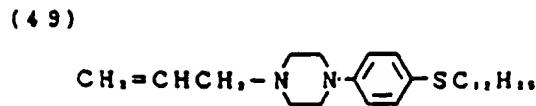
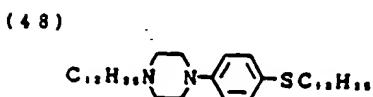
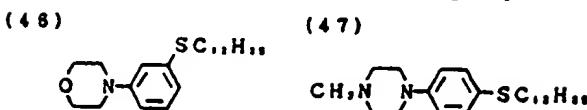
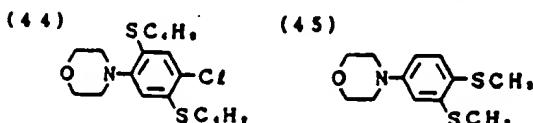
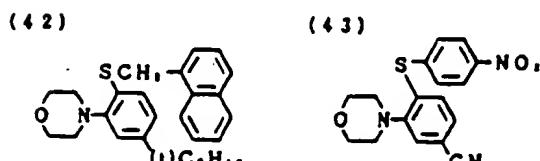
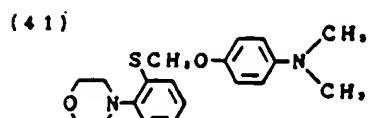
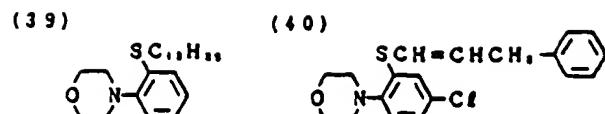
本発明の化合物という。)の代表例を示すが、これらに限定されるものではない。

以下に示す

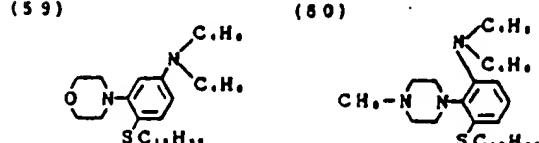
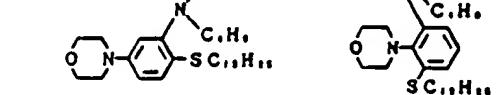
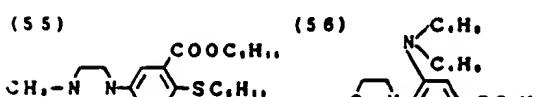
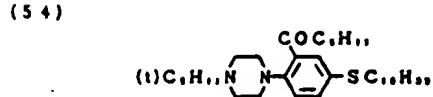
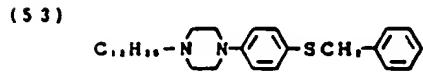
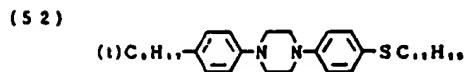
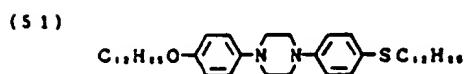
物證圖 63-95440 (4)

〈阿尔化合物〉

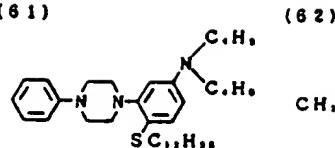




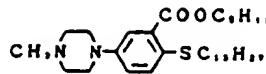
以下参照
図式



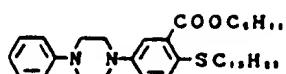
(61)



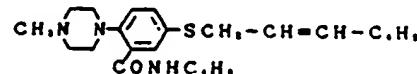
(62)



(63)



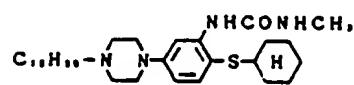
(64)



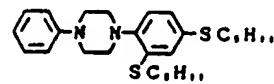
(65)

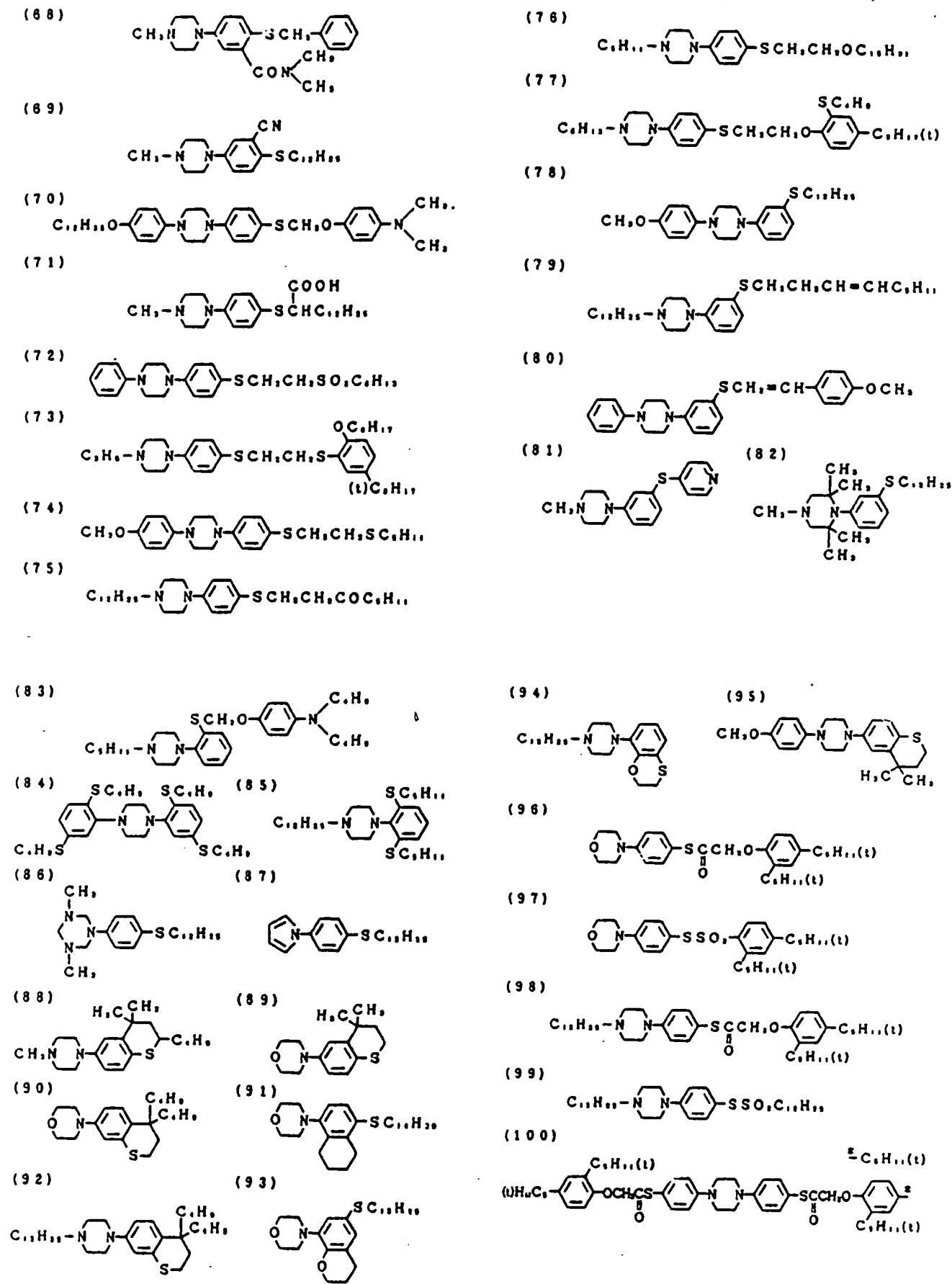


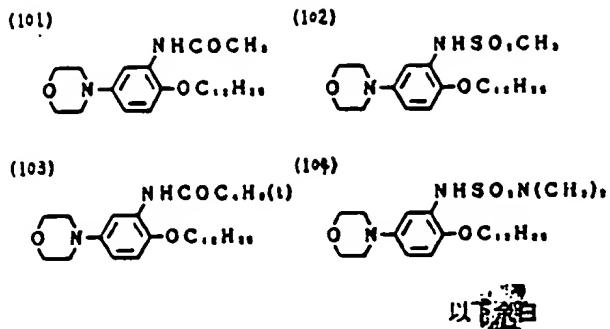
(66)



(67)







以下に本発明の化合物の代表的な合成例を示す。

合成例1【例示化合物(1)の合成】

エタノール200ccに炭酸カリウム15.4gと1,4-クロロブタン21.6gを加え、室温攪拌下、ローテトラデシルチオアニリン32.1gを10分で加えた。この反応液を20時間攪拌した後、濾過し、エタノールを減圧除去した。これに酢酸エチル200ccを加え水洗を3回行なった。酢酸エチルを減圧除去したのち残渣をカラムクロマトグラフィーにかけ無色の結晶18.0gを得た。

この物質をFDマススペクトル及びNMRで固定したところ例示化合物(1)と同一のものであることが確認された。

合成例2【例示化合物(11)の合成】

エタノール200ccに炭酸カリウム15.4gとビス(クロロエチル)エーテル14.3gを加え、室温攪拌下、ロードデシルチオアニリン29.3gを10分で加えた。この反応液を20時間攪拌した後、濾過しエタノールを減圧除去した。これに酢酸エチル200ccを加え、水洗を3回行なった。酢酸エチルを減圧除去したのち残渣をカラムクロマトグラ

フィーにかけ無色の結晶17.0gを得た。

この物質をFDマススペクトル及びNMRで固定したところ例示化合物(11)と同一のものであることが確認された。

本発明においては本発明の化合物をハロゲン化銀写真感光材料を構成する写真糊成膜、即ち感光性糊である感光性ハロゲン化銀乳剤糊および非感光性糊である保護糊、中間糊、フィルター糊、下塗糊、アンチハレーション糊、その他の補助糊の少なくとも1種に含有させるが、好ましくはハロゲン化銀乳剤糊に、最も好ましくはマゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤糊に含有させる。そしてこの場合における本発明の化合物の添加量は、カプラー1モルに対して0.1モル乃至4モルであることが適当であるが、好ましくは0.5モル乃至3モルである。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー印画紙などであることができるがとりわけカラー

印画紙に適用した場合にその優れた効果が有効に発揮される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、單色用のものでも多色用のものでもよい。多色用ハロゲン化銀写真感光材料の場合には、減色法色再現を行うために、通常は写真用カプラーとしてマゼンタ、イエロー及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤糊ならびに非感光性糊が支持体上に適宜の層数及び層順で積層した構造を有しているが、該層数及び層順は感光性能、使用目的によって適宜変更してもよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀としては溴化銀、沃溴化銀、沃塩化銀、溴溴化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、銀貨増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金属増感法などにより化学増感される。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、写真業界において、感光色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に感光できる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、カブリ防止剤、硬膜剤、可塑剤、ラテックス、界面活性剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、マット剤、滑剤、帶電防止剤等の添加剤を任意に用いることができる。

本発明の化合物、色素形成カブラー等の親水性化合物をハロゲン化銀写真感光材料に含有させるには、固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等、種々の方法を用いることができる。例えば水中油滴型乳化分散法は、上記化合物を通常、沸点約150°C以上の高沸点有機溶媒（例えばフタル酸エステル、リン酸エステル等）に、必要に応じて低沸点、及び／又は水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて乳化分散した後、目的とする親水性コロイド懸液中に添加すればよい。

(臭化銀80モル%、塗布量3.8mg/100cm²)と混合し塗布、乾燥して試料1を得た。

上記試料1の塗布液に、従来より知られているマゼンタ色素画像安定化剤である比較化合物(a)、(b)、(c)及び(d)をマゼンタカブラー(1)と等モル添加した後は同様にして、試料2、3、4、5を得た。

上記試料1の塗布液に、色素画像安定化剤として本発明の化合物のうち、例示化合物(1)、(11)、(43)、(46)、(47)をカブラー(1)と等モル添加した後は同様にして、試料6、7、8、9及び10を得た。

以下の実験
結果

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、種々のカラー現像処理を行うことにより色素画像を形成することができる。

[発明の具体的効果]

本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、本発明の化合物を含有する層を有するため、形成される色素画像の光堅牢性が非常に高く、特に光に対する堅牢度が一般に小さいマゼンタ色素画像の堅牢性を高めることができ、具体的には、光に対する変色、褪色、未発色部のY-ステインの発生が良好に防止される効果がある。

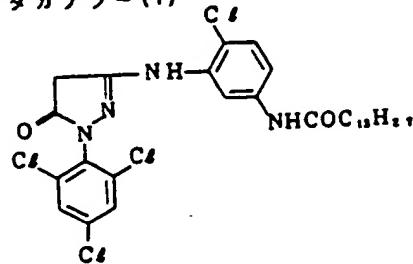
[発明の具体的実施例]

以下実施例を示して本発明を具体的に説明する。

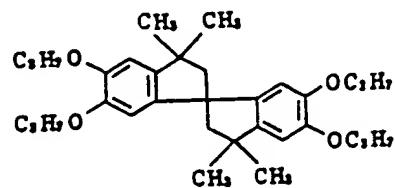
実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に、ゼラチン(15.0mg/100cm²)、下記に示すマゼンタカブラー(1)(6.0mg/100cm²)を2.5-クレ-tert-オクチルハイドロキノン(0.8mg/100cm²)と共にクアチルフタレート(5.0mg/100cm²)に溶解し乳化分散した後、塩素化銀乳剤

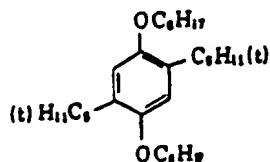
マゼンタカブラー(1)



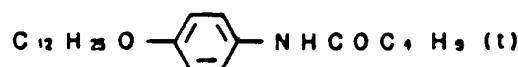
比較化合物(a)



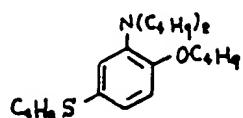
比較化合物(b)



比較化合物(c)



比較化合物(d)



以下略

上記で得た試料を常法に従って光学機を通して
露光後、次の工程で処理を行った。

[処理工程]	処理温度	処理時間
発色現像	33℃	3分30秒
蛋白定着	33℃	1分30秒
水洗	33℃	3分
乾燥	50~80℃	2分

各処理液の成分は以下の通りである。

[発色現像液]

ベンジルアルコール	12ml
クエチレングリコール	10ml
炭酸カリウム	25g
臭化ナトリウム	0.6g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
N-エチル-N-β-メタンスルホン	
アミドエチル-3-メチル-4-	
アミノアニリン硫酸塩	4.5g
水を加えて1Lとし、NaOHによりpH10.2	
に調整。	

[蛋白定着液]

チオ硫酸アンモニウム	120g
メタ亜硫酸ナトリウム	15g
無水亜硫酸ナトリウム	3g
EDTA第2鉄アンモニウム塩	65g

水を加えて1Lとし、pHを6.7~6.8に調整。

上記で処理された試料1~10を濃度計(小西六写真工業株式会社製KD-7R型)を用いて濃度を以下の条件で測定した。

上記各処理済試料をキセノンフェードメーターに10日間照射し、色素画素の耐光性と未発色部のY-ステインを調べた。具体的には、テスト前のマゼンタ色素画素部分の濃度を1.0としたときの濃度変化(M濃度変化)、及び白地部分の黄色着色の濃度変化(Y-ステイン)を調べた。得られた結果を第1表に示す。

第1表

試料番号	色素画素安定化剤	M濃度変化	Y-ステイン
1	-	-0.77	+0.32
2	比較化合物(a)	-0.51	+0.30
3	比較化合物(b)	-0.45	+0.22
4	比較化合物(c)	-0.42	+0.28
5	比較化合物(d)	-0.53	+0.33
•6	例示化合物(1)	-0.18	+0.06
•7	例示化合物(11)	-0.16	+0.05
•8	例示化合物(43)	-0.20	+0.07
•9	例示化合物(46)	-0.17	+0.06
•10	例示化合物(47)	-0.16	+0.06

(•は本発明の試料)

以下略

第1表から明らかなように本発明の化合物を使用して作成された試料6～10は、従来知られている色素遮蔽安定化剤を使用した場合に比べて、光による色素遮蔽の変色や褪色が小さく、また未見色のY-ステインも小さいことがわかる。

実験例2

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に、下記の各層を支持体側から順次塗設し、多色用ハロゲン化銀写真感光材料を作成し、試料11を得た。

第1層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエロー・カブラーとして α -ビパロイル- α -(2,4-ジオキソ-1-ベンクルイミダゾリクン-3-イル)-2-クロロ-5-[γ -(2,4-ジ- β -アミルフェノキシ)アチルアミド]アセトアニリドを6.8mg/100cm²、青感性銀塩化銀乳剤(奥化銀80モル%含有)を基に換算して3.2mg/100cm²、クアチルフタレートを3.5mg/100cm²、及びゼラチンを13.5mg/100cm²の塗布付量となるように塗設した。

- [β -ベンチルフェノキシ]アタンアミド]-4,6-グクロロ-5-エチルフェノールを4.2mg/100cm²、赤感性銀塩化銀乳剤(奥化銀80モル%含有)を基に換算して3.0mg/100cm²、トリクロカルフォスフェートを3.5mg/100cm²及びゼラチンを11.5mg/100cm²となるように塗設した。

第6層：保護層

ゼラチンを8.0mg/100cm²となるように塗設した。

上記試料11において、第3層に本発明の化合物を第2表に示すような割合で添加し、重複試料12～試料20を作成し、実験例1と同様に露光し、処理した後、耐光試験(キセノンフェードメータに15日間照射した)を行った。結果を併せて第2表に示した。

以下、余角
を省略

第2層：中間層

2,5-ジ- β -オクチルハイドロキノンを0.58g/100cm²、クアチルフタレートを0.58g/100cm²及びゼラチンを9.0mg/100cm²となるよう塗設した。

第3層：銀感性ハロゲン化銀乳剤層

前記マゼンタカブラー(1)を3.5mg/100cm²、銀感性銀塩化銀乳剤(奥化銀80モル%含有)を基に換算して2.5mg/100cm²、クアチルフタレートを3.0mg/100cm²及びゼラチンを12.0mg/100cm²となるように塗設した。

第4層：中間層

紫外線吸収剤の2-(2-ヒドロキシ-3-sec-アチル-5- β -アチルフェニル)ベンゾトリシアゾールを0.7mg/100cm²、クアチルフタレートを6.0mg/100cm²、2,5-ジ- β -オクチルハイドロキノンを0.58g/100cm²及びゼラチンを12.0mg/100cm²となるように塗設した。

第5層：赤感性ハロゲン化銀乳剤層

シアンカブラーとして2-[α -(2,4-ジ

第2表

試料番号	色素遮蔽安定化剤	添加量 (モル%/カブラー)	マゼンタ色素遮蔽耐光残存率 (%)
11	-	-	23
•12	例示化合物(1)	50	50
•13	例示化合物(1)	100	61
•14	例示化合物(1)	150	78
•15	例示化合物(11)	50	54
•16	例示化合物(11)	100	64
•17	例示化合物(11)	150	82
•18	例示化合物(47)	50	52
•19	例示化合物(47)	100	63
•20	例示化合物(47)	150	81

(•は本発明の試料)

第2表の結果から、本発明の化合物を用いると、マゼンタカプラーから形成されるマゼンタ色素の安定化に有効であり、その効果は濃加量を増す程大きくなることがわかる。

実験例-3

実験例-2の試料13における本発明の化合物(1)を(5)、(13)、(15)、(25)、(28)、(53)、(56)、(73)、(86)、(88)、(91)、(101)、(102)にそれぞれ置換えて同様な試料を作成し、実験例-2と同様に試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色素の褪色が極めて小さく全体のカラー写真材料としてのカラーバランスが良く、色再現性が良好であり、本発明の化合物が有効に作用していることがわかった。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之輔 宮夫



第1頁の続き

⑤Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号
// C 07 D 251/04		7330-4C
283/00		A-6742-4C
295/08		Z-6742-4C
295/10		A-6742-4C
		Z-6742-4C
295/12		A-6742-4C
		Z-6742-4C
295/14		A-6742-4C
		Z-6742-4C
311/04		6971-4C
327/08		7822-4C
335/06		7822-4C